

日 本 国 特 許  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 9月18日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-272083

[ST.10/C]:

[JP2002-272083]

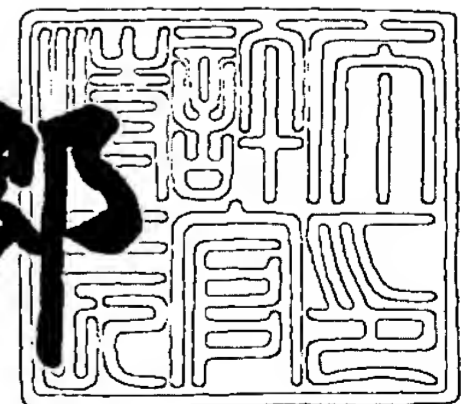
出 願 人  
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 3月18日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3017975

【書類名】 特許願

【整理番号】 FF064-02P

【提出日】 平成14年 9月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 吉村 耕作

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 高島 正伸

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100107515

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 廣田 浩一

    【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

    【識別番号】 100107733

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 流 良広

    【電話番号】 03-5304-1471

【選任した代理人】

    【識別番号】 100115347

    【弁理士】

【氏名又は名称】 松田 奈緒子

【電話番号】 06-6840-5527

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 124292

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、ポリマー微粒子を少なくとも含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなり、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた前記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容量  $A$  ( $\times 10^{-5} \text{ ml} / \text{cm}^2$ ) を、該色材受容層の乾燥膜厚  $B$  ( $\mu \text{m}$ ) で除した色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積 ( $A/B$ ) が、 $2.0$  ( $\times 10^{-5} \text{ ml} / \text{cm}^2 / \mu \text{m}$ ) 以上であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項 2】 前記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容量  $A$  が、 $50$  ( $\times 10^{-5} \text{ ml} / \text{cm}^2$ ) 以上である請求項 1 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 3】 支持体上に、ポリマー微粒子を少なくとも含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなり、前記ポリマー微粒子の粒径  $X$  ( $\text{nm}$ ) に対する、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた色材受容層の細孔容量の最大ピークに対応する細孔直径  $Y$  ( $\text{nm}$ ) の比率  $[(Y/X) \times 100]$  が、 $65\%$  以上であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項 4】 前記色材受容層の多孔質構造が、ポリマー微粒子の二次粒子により形成されたものである請求項 1 から 3 のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 5】 支持体上に、ポリマー微粒子を少なくとも含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなり、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた前記色材受容層のポリマー微粒子の二次粒子による細孔容量の最大ピークに対応する細孔直径  $Y$  が、 $33 \text{ nm}$  以上であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項 6】 前記色材受容層におけるポリマー微粒子の固形分含有量が  $50$  質量%以上である請求項 1 から 5 のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 7】 前記色材受容層が水溶性樹脂を含有する請求項 1 から 6 のい

ずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 8】 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂及びゼラチン類から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 7 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 9】 色材受容層における、水溶性樹脂及びポリマー微粒子の含有質量比（ポリマー微粒子／水溶性樹脂）が、4／1～20／1である請求項 7 又は 8 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 10】 前記色材受容層が、前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有する請求項 7 から 9 のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 11】 前記色材受容層が、更に媒染剤を含有する請求項 1 から 10 のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性インク（色材として染料又は顔料を用いたもの）及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録用シートに関し、更に詳述すると、インク吸収性に優れ、印画濃度、経時ニジミ、及び耐光性の良好なインクジェット記録用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、情報技術産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報処理システムに適した記録方法及び記録装置も開発され、各々実用化されている。

これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価でコンパクトであること、静粛性に優れること等の利点から、オフィスは勿論、所謂ホームユースにおいても広く用いられてきている。

## 【 0 0 0 3 】

また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、所謂写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、このようなハード（装置）の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。

このインクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、（１）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（２）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（３）粒状性が良好であること、（４）ドットの真円性が高いこと、（５）色濃度が高いこと、（６）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（７）印画部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、（８）記録シートの白色度が高いこと、（９）記録シートの保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと（経時ニジミが良好なこと））、（１０）変形しにくく寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（１１）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。

更に、所謂写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、前記諸特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

## 【 0 0 0 4 】

かかる要求を解決するために、従来から、多種多様の被記録媒体の形態が提案されている。例えば、吸収性、発色性、解像度を良好なものにするために、特許文献１には、基材上に、無機粒子（アルミナ水和物等）を含む多孔質層を有する被記録媒体が提案されている。また、特許文献２には、基材上に、インクの溶媒により溶解又は膨潤する透明樹脂で構成されたインク定着層を有する被記録媒体が提案されている。更に、特許文献３及び特許文献４には、基材上の熱可塑性の樹脂粒子、エマルジョン、ラテックスからなる被記録媒体が提案されている。

## 【 0 0 0 5 】

また、特許文献５には、インク受容層が、塩基性ポリマーとスチレン／（メタ）アクリル酸重合体とのポリマーコンプレックスを含有してなる、バインダーと

有機粒子を一度溶解後、混合して得られるポリマーコンプレックからなる被記録媒体が提案されている。

特許文献 6 には、透明支持体上に設けられたインク受容層が、平均粒子径が 200 nm 以下の架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂とからなり、シートの透過率が 80 % 以上である被記録媒体が提案されている。

特許文献 7 には、カルボキシセルロースの硝酸エステル類を含むエマルジョンと成膜助剤から多孔質皮膜を形成した被記録媒体が提案されている。

#### 【 0 0 0 6 】

しかしながら、前記従来技術は、被記録媒体について、インクの吸収性や、形成された画像の解像度、画像濃度、透明性及び光沢度等に対して種々の特性改良を行ったものではあるが、かかる被記録媒体であっても、最近の記録装置の目覚ましい進歩により、銀塩写真に匹敵する画質を高速印字することが行われるようになるに伴って幾つかの問題点が発生してきている。

#### 【 0 0 0 7 】

例えば、前記特許文献 1 に開示されている無機粒子（アルミナ水和物等）からなる多孔質層を表面に形成した被記録媒体は、画質や光沢の面で優れているが、表面が傷つき易いため、プリンターの搬送方法によっては、搬送傷を生じ易い。又、無機粒子と有機樹脂による組み合わせであるために、OHP フィルムのような透過タイプの使用目的では、透明性が高く、比較的 H A Z E が低い場合でも、シートの影が投影されてしまうという問題がある。

#### 【 0 0 0 8 】

前記特許文献 2 に記載のような、インクの溶媒に、より溶解又は膨潤する樹脂を用いたインク定着層を有する記録媒体の場合は、インクの乾燥速度が遅く、記録後、しばらくの間べたつくという問題がある。更に、インク受容層自体の十分な耐水性が得られず、湿度の影響による染料のマイグレーションが生じる問題もあった。更には、インク受容層自体の耐水性がないため、顔料を色材用いて記録した場合に、印字部（特に、べた部）にクラックが生じるといった問題もある。

#### 【 0 0 0 9 】

前記特許文献 3 及び特許文献 4 に記載されている被記録媒体のような、基材上

に、熱可塑性の樹脂粒子、エマルジョン及びラテックスからなるインク受容層を形成した被記録媒体では、インクの吸収速度は速いが、熱可塑性の樹脂粒子間の隙間のみを利用したものであるので、十分なインク吸収能を得るためにはインク受容層の膜厚を厚くする必要があり、それに伴って、膜の透明性と膜強度が低下するという問題がある。

【 0 0 1 0 】

前記特許文献 5 に提案されている、インク受容層がバインダーと有機粒子との組合わせからなる被記録媒体では、バインダーと有機粒子とを一旦溶剤に溶解後、混合して得られるポリマーコンプレックによりインク受容層を形成しているため、この構成では、インク受容層中に十分な空孔が形成されず、インクの吸収速度に関しては十分なものは期待できない。

【 0 0 1 1 】

前記特許文献 6 に記載されている、透明支持体上に、平均粒子径が 2 0 0 n m 以下の架橋されたポリマー微粒子と水溶性樹脂とからなるインク受容層が設けられた被記録媒体では、バインダーに水溶性樹脂を用いているために、微粒子間に十分な隙間を形成することができず、しかも、微粒子に対して 1 : 1 ~ 1 : 1 0 の範囲で水溶性樹脂を多く混合することからも、隙間による吸収速度を高めることは困難である。

【 0 0 1 2 】

前記特許文献 7 に記載されている、カルボキシセルロースの硝酸エステル類を含むエマルジョンと成膜助剤とから多孔質皮膜を形成した被記録媒体の場合は、エマルジョン粒子間に隙間が形成されるが、多孔質皮膜層中の p H の調整が難しく、p H が低く酸性側にある場合にはインクを印字後に染料が特異な凝集を起こし、従来の染料の色味と異なってしまふことがあった。

【 0 0 1 3 】

【特許文献 1】

特開平 2 - 2 7 6 6 7 0 号公報

【特許文献 2】

特開平 4 - 1 0 1 8 8 0 号公報

【特許文献3】

特公平2-18146号公報

【特許文献4】

特公平2-31673号公報

【特許文献5】

特開平9-99634号公報

【特許文献6】

特開平9-156211号公報

【特許文献7】

特開平10-324053号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、色材受容層がポリマー微粒子（ラテックス）による最適化された多孔質構造を有し、インク吸収性に優れ、印画濃度、経時ニジミ、及び耐光性の良好なインクジェット記録用シート及び該インクジェット記録用シートを用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 支持体上に、ポリマー微粒子を少なくとも含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなり、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた前記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容量 $A$  ( $\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2$ ) を、該色材受容層の乾燥膜厚 $B$  ( $\mu\text{m}$ ) で除した色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積 ( $A/B$ ) が、 $2.0$  ( $\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2/\mu\text{m}$ ) 以上であることを特徴とするインクジェット記録用シートである。

<2> 前記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容量 $A$  が、 $50$  ( $\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2$ ) 以上である前記<1>に記載のイン

クジェット記録用シートである。

< 3 > 支持体上に、ポリマー微粒子を少なくとも含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなり、前記ポリマー微粒子の粒径  $X$  (nm) に対する、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた色材受容層の細孔容量の最大ピークに対応する細孔直径  $Y$  (nm) の比率  $[(Y/X) \times 100]$  が、65%以上であることを特徴とするインクジェット記録用シートである。

< 4 > 前記色材受容層の多孔質構造が、ポリマー微粒子の二次粒子により形成されたものである前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

< 5 > 支持体上に、ポリマー微粒子を少なくとも含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなり、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた前記色材受容層のポリマー微粒子の二次粒子による細孔容量の最大ピークに対応する細孔直径  $Y$  が、33 nm以上であることを特徴とするインクジェット記録用シートである。

< 6 > 前記色材受容層におけるポリマー微粒子の固形分含有量が50質量%以上である前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

< 7 > 前記色材受容層が水溶性樹脂を含有する前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

< 8 > 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂及びゼラチン類から選ばれる少なくとも1種である前記< 7 >に記載のインクジェット記録用シートである。

< 9 > 色材受容層における、水溶性樹脂及びポリマー微粒子の含有質量比（ポリマー微粒子／水溶性樹脂）が、4／1～20／1である前記< 7 >又は< 8 >に記載のインクジェット記録用シートである。

< 10 > 前記色材受容層が、前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有する前記< 7 >から< 9 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

< 11 > 前記色材受容層が、更に媒染剤を含有する前記< 1 >から< 10 >

のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【 0 0 1 6 】

更に、本発明においては、下記の態様も好適である。

< 1 2 > ポリマー微粒子の粒径が、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ である前記< 1 >から< 1 1 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

< 1 3 > 色材受容層の乾燥膜厚が、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である前記< 1 >から< 1 2 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

< 1 4 > 前記< 1 >から< 1 3 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シートにインクを付与して画像を形成することを特徴とする画像形成方法である。

【 0 0 1 7 】

本発明のインクジェット記録用シートは、色材受容層がポリマー微粒子（ラテックス）により形成された多孔質構造を有する。（１）前記色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積は $2.0 (\times 10^{-5} \text{ ml} / \text{cm}^2 / \mu\text{m})$ 以上である。（２）前記ポリマー微粒子の粒径 $X (\text{nm})$ に対する、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた色材受容層の細孔容量の最大ピークに対応する細孔直径 $Y (\text{nm})$ の比率 $[(Y / X) \times 100]$ は $65\%$ 以上である。（３）色材受容層の多孔質構造を構成する細孔の細孔分布曲線における細孔容積の最大ピークに対応した細孔直径は $33 \text{ nm}$ 以上である。本発明のインクジェット記録用シートによれば、前記（１）から（３）のいずれかを少なくとも満たすことにより、多孔質構造の色材受容層の細孔分布が最適化し得、空隙率が高まり、インク吸収性に優れ、印画濃度、経時ニジミ、及び耐光性の良好なインクジェット記録が行える。

【 0 0 1 8 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

（インクジェット記録用シート）

本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上に、ポリマー微粒子を少なくとも含有する多孔質構造の色材受容層を有し、更に必要に応じて適宜選択したその他の層、例えば、バック層、保護層、中間層、下塗り層、クッション層、帯

電調節（防止）層、反射層、色味調製層、保存性改良層、接着防止層、アンチカール層、平滑化層などを有してなる。これらの各層は単層構造であってもよいし、積層構造であってもよい。

【 0 0 1 9 】

本発明においては、前記インクジェット記録用シートを構成する色材受容層が細孔を有し、多孔質構造を備えている。この色材受容層の多孔質構造が、ポリマー微粒子の二次粒子により形成されることが、空隙率をより大きくでき、インク吸収量を増加させることができる点で好ましい。

【 0 0 2 0 】

ここで、前記色材受容層の吸着側の細孔分布曲線は、例えば、窒素ガス吸着法で測定し、B J H法により算出することができる。

具体的には、図 1（ポリマー微粒子の 1 次粒径が 7 5 n m）及び図 2（ポリマー微粒子の 1 次粒径が 4 9 n m）に示したように、ポリマー微粒子の 2 次粒子が形成され、硬膜を有する場合の細孔分布曲線は、2 次粒子が形成され、硬膜を有しない場合の細孔分布曲線及び 1 次粒子のみが形成された場合の細孔分布曲線に比べて細孔容量の最大ピークが大きくなり、それに対応する細孔直径も大きくなることが認められる。また、多孔質構造の色材受容層の細孔分布曲線の最適化は、後述する実施例の結果からも導くことができる。

【 0 0 2 1 】

従って、本発明においては、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた前記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容量  $A$ （ $\times 10^{-5}$  m l / c m<sup>2</sup>）を、該色材受容層の乾燥膜厚  $B$ （ $\mu$  m）で除した色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積（ $A/B$ ）が、2. 0（ $\times 10^{-5}$  m l / c m<sup>2</sup> /  $\mu$  m）以上であり、3. 0（ $\times 10^{-5}$  m l / c m<sup>2</sup> /  $\mu$  m）以上がより好ましく、3. 0～5. 0（ $\times 10^{-5}$  m l / c m<sup>2</sup> /  $\mu$  m）が更に好ましい。

前記色材受容層の単位厚み当たりの細孔容量が 2. 0（ $\times 10^{-5}$  m l / c m<sup>2</sup> /  $\mu$  m）未満であると、単位厚み当たりの色材受容層の空隙率が小さくなり、インクの吸収量が少なくなってしまう。

前記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容量  $A$  は

、色材受容層の乾燥膜厚に応じて異なるが、例えば、 $50 (\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2)$  以上が好ましく、 $100 (\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2)$  以上がより好ましく、 $130 (\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2)$  以上が更に好ましい。

前記色材受容層に含有されるポリマー微粒子の粒径と同一孔径における細孔容積は、窒素ガス吸着法で測定し、B J H法により算出した細孔分布曲線により求めることができる。

#### 【0 0 2 2】

また、前記ポリマー微粒子の粒径  $X (\text{nm})$  に対する、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた色材受容層の細孔容量の最大ピークに対応する細孔直径  $Y (\text{nm})$  の比率  $[(Y/X) \times 100]$  が、65%以上であり、70%以上がより好ましい。

前記比率  $[(Y/X) \times 100]$  が65%未満であると、インク吸収性が悪化し、画像がにじんでしまうことがある。

なお、色材受容層の乾燥膜厚は、特に制限されないが、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$  が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$  がより好ましく、 $20 \sim 50 \mu\text{m}$  が最も好ましい。

#### 【0 0 2 3】

また、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた前記色材受容層のポリマー微粒子の二次粒子による細孔容量の最大ピークに対応する細孔直径  $Y$  が、 $33 \text{ nm}$  以上であり、 $35 \text{ nm}$  以上が好ましく、 $40 \text{ nm}$  以上がより好ましい。

前記色材受容層の細孔分布曲線が、細孔直径  $Y$  が  $33 \text{ nm}$  よりも小さいところに最大ピークを持つ場合には十分なインク吸収能が得られない。

ここで、最大ピークとは色材受容層の細孔分布曲線のピークのうちで最大のものを意味する。

また、前記細孔容量の最大ピークは、色材受容層の乾燥膜厚等に応じて異なるが、例えば、 $200 \text{ ml/cm}^2$  以上が好ましく、 $220 \text{ ml/cm}^2$  以上がより好ましい。

更に、前記細孔分布曲線は、細孔直径  $30 \sim 80 \text{ nm}$  の範囲に細孔容積の最大ピークを有することが好ましい。

#### 【0 0 2 4】

(色材受容層)

本発明のインクジェット記録用シートを構成する色材受容層の、上述したような特性を満足する細孔の形成は、色材受容層の形成材料であるポリマー微粒子の種類、粒子径及び形状等、又、ポリマー微粒子と共に用いる水溶性樹脂の種類や、ポリマー微粒子に対する水溶性樹脂の混合比率等、更には、色材受容層を構成する架橋剤、媒染剤等の種類や添加量、色材受容層を形成する場合の乾燥条件や膜厚等の関係を適宜に調整することによって可能となる。以下、色材受容層の構成成分について詳細に説明する。

【 0 0 2 5 】

ーポリマー微粒子ー

前記色材受容層がポリマー微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、該ポリマー微粒子の色材受容層における固形分含有量が50質量%以上、より好ましくは60質量%を超えていると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録用シートが得られるので好ましい。なお、ポリマー微粒子の色材受容層における固形分含有量の上限値は、特に制限されないが、通常90質量%以下である。ここで、ポリマー微粒子の色材受容層における固形分含有量とは、色材受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

【 0 0 2 6 】

前記ポリマー微粒子（ラテックス）としては、各種ポリマーの親水性溶媒分散体の形態で用いることができる。具体的には、ビニルモノマーの（共）重合体、エステル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、アミド系ポリマー及びこれらの変性物や共重合体等の水分散体を用いることができる。これらの中でも、ビニルモノマーの（共）重合体、ウレタン系ポリマーの使用が好ましく、インク吸収性、塗膜強度の点から、ビニルモノマーの（共）重合体が特に好ましい。

【 0 0 2 7 】

前記ビニルモノマーとしては、芳香族ビニル化合物（例えば、スチレン、 $\alpha$ -

メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、クロロメチルスチレン及びビニルトルエン)、シアン化ビニル(例えば、(メタ)アクリルニトリル及び $\alpha$ -クロロアクリロニトリル)、カルボン酸ビニルエステル(例えば、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル)脂肪族共役ジエン(例えば、1,3-ブタジエン及びイソプレン)、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル酸アルキルアリールエステル(例えば、ベンジル(メタ)アクリレート)、(メタ)アクリル酸置換アルキルエステル(例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート)、アルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、n-ブチル(メタ)アクリルアミド、tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、tert-オクチル(メタ)アクリルアミド)、置換アルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド)、重合性オリゴマー(例えば、片末端メタクリロイル化ポリメチルメタクリレートオリゴマー、片末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー、片末端メタクリロイル化ポリエチレングリコール)などが好ましく用いられる。

#### 【 0 0 2 8 】

前記ポリマー微粒子は多官能のモノマーで架橋されていることが望ましい。多官能のモノマーとしては、芳香族ジビニル化合物(例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン又はこれらの誘導体)、ジエチレンカルボン酸のエステル及びアミド(例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスツールヘキサ(メタ)アクリレート)、及び他のジビニル化合物(例えば、ジビニルスルフィド化合物又はジビニルスルホン化合物)、などが挙げられる。

前記ポリマー微粒子における多官能モノマーの導入率は2モル%以上が好まし

く、5モル%以上がより好ましい。これにより、塗布、乾燥時の粒子の変形を防ぐことができ、色材受容層の空隙を大きくすることができる。

【0029】

通常これらのポリマー微粒子は乳化重合法によって得られる。そこで用いられる界面活性剤、重合開始剤等については、常法で用いられるものを用いればよい。ポリマー微粒子の合成法に関しては、米国特許第2,852,368号、同2,853,457号、同3,411,911号、同3,411,912号、同4,197,127号、ベルギー特許第688,882号、同691,360号、同712,823号、特公昭45-5331号、特開昭60-18540号、同51-130217号、同58-137831号、同55-50240号、等の各公報に詳しく記載されている。

【0030】

前記ポリマー微粒子の平均粒径は10～100nmが好ましく、15～80nmがより好ましい。また、ポリマー微粒子のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）には特に限定はない。塗布、乾燥時の粒子の変形防止の点から、ガラス転移温度が高く、硬いものが好ましいが、使用するバインダーの種類やバインダーとの量比、インク吸収性等の関係を考慮して適宜選ぶことができる。

前記ポリマー微粒子は二次粒子を形成するものが好ましく、これにより、色材受容層の空隙率を大きくすることができる。

【0031】

－水溶性樹脂－

本発明のインクジェット記録用シートでは、その色材受容層が、前記ポリマー微粒子と共に水溶性樹脂を含有するのが好ましい。

【0032】

前記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂〔ポリビニルアルコール（PVA）、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等〕、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エ

チルセルローズ（EC）、ヒドロキシエチルセルローズ（HEC）、カルボキシメチルセルローズ（CMC）、ヒドロキシプロピルセルローズ（HPC）、ヒドロキシエチルメチルセルローズ、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ等〕、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂〔ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔ポリアクリルアミド（PAAM）、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリアクリル酸ヒドラジド等〕等が挙げられる。

また、解離性基としてカルボキシル基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も挙げる事ができる。

### 【 0 0 3 3 】

以上の中でも、特にポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平 4 - 5 2 7 8 6 号、特公平 5 - 6 7 4 3 2 号、特公平 7 - 2 9 4 7 9 号、特許第 2 5 3 7 8 2 7 号、特公平 7 - 5 7 5 5 3 号、特許第 2 5 0 2 9 9 8 号、特許第 3 0 5 3 2 3 1 号、特開昭 6 3 - 1 7 6 1 7 3 号、特許第 2 6 0 4 3 6 7 号、特開平 7 - 2 7 6 7 8 7 号、特開平 9 - 2 0 7 4 2 5 号、特開平 1 1 - 5 8 9 4 1 号、特開 2 0 0 0 - 1 3 5 8 5 8 号、特開 2 0 0 1 - 2 0 5 9 2 4 号、特開 2 0 0 1 - 2 8 7 4 4 4 号、特開昭 6 2 - 2 7 8 0 8 0 号、特開平 9 - 3 9 3 7 3 号、特許第 2 7 5 0 4 3 3 号、特開 2 0 0 0 - 1 5 8 8 0 1 号、特開 2 0 0 1 - 2 1 3 0 4 5 号、特開 2 0 0 1 - 3 2 8 3 4 5 号、特開平 8 - 3 2 4 1 0 5 号、特開平 1 1 - 3 4 8 4 1 7 号等の公報に記載されたものなどが挙げられる。

また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平 1 1 - 1 6 5 4 6 1 号公報の〔 0 0 1 1 〕～〔 0 0 1 4 〕に記載の化合物なども挙げられる。

これら水溶性樹脂はそれぞれ単独で用いても良く、2 種以上を併用して用いてもよい。

### 【 0 0 3 4 】

本発明の水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、

4 ～ 2 5 質量%が好ましく、5 ～ 1 6 質量%がより好ましい。

【 0 0 3 5 】

インクジェット記録において、上述のようにして得られた多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク滲みの発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

【 0 0 3 6 】

— ポリマー微粒子と水溶性樹脂との質量含有比 —

ポリマー微粒子 (x) と水溶性樹脂 (y) との質量含有比 [P B 比 (x : y)] は、色材受容層の膜構造及び膜強度にも大きな影響を与える。即ち、質量含有比 [P B 比] が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積 (単位質量当り) が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

【 0 0 3 7 】

本発明の色材受容層は、前記質量含有比 [P B 比 (x : y)] としては、該 P B 比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該 P B 比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、4 / 1 ～ 2 0 / 1 が好ましく、6 / 1 ～ 2 0 / 1 がより好ましい。

【 0 0 3 8 】

インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、色材受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れや剥がれ等を防止する上でも、色材受容層には十分な膜強度を有していることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

— 架橋剤 —

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、前記水溶性樹脂を含む塗布層が更に前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含むことが好ましく、特に前記ポリマー微粒子と前記水溶性樹脂とを併用し、更に該架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質層である態様が好ましい。

【 0 0 4 0 】

前記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化合物としては、硼砂、硼酸、硼酸塩（例えば、オルト硼酸塩、 $\text{InBO}_3$ 、 $\text{ScBO}_3$ 、 $\text{YBO}_3$ 、 $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{KBO}_2$ ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_5\text{O}_5$ ）等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

前記水溶性樹脂の架橋剤として、ホウ素化合物以外の下記化合物を使用することもできる。

例えば、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1, 3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N, N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；メラミン樹脂（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）；エポキシ樹脂；1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の

金属含有化合物、テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物、オキサゾリン基を2個以上含有する低分子又はポリマー等である。

前記の架橋剤は、一種単独で用いてもよいし、2種以上を組合わせて用いてもよい。

#### 【0042】

架橋硬化は、ポリマー微粒子、水溶性樹脂等を含有する塗布液（以下、「塗布液A」ということがある）及び／又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、かつ、

（1）前記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は（2）前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液（以下、「塗布液B」ということがある）を前記塗布層に付与することにより行うことが好ましい。

前記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にすると下記のように行われることが好ましい。即ち、色材受容層が、ポリマー微粒子、ポリビニルアルコールを含む水溶性樹脂を含有する塗布液（塗布液A）を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である場合、架橋硬化は、（1）前記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、

（2）前記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性溶液（塗布液B）を前記塗布層に付与することにより行われる。架橋剤たるホウ素化合物は、塗布液A、又は塗布液Bのいずれかに含有すればよく、塗布液A及び塗布液Bの両方に含有させておいてもよい。

架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して、1～50質量％が好ましく、5～40質量％がより好ましい。

#### 【0043】

##### —媒染剤—

本発明においては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの向上を図るために、色材受容層に媒染剤が含有されるのが好ましい。

前記媒染剤としては有機媒染剤としてカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤を色材受容層中に存在させることに

より、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることができる。有機媒染剤及び無機媒染剤はそれぞれ単独種で使用しても良いし、有機媒染剤及び無機媒染剤を併用してもよい。

#### 【 0 0 4 4 】

媒染剤はポリマー微粒子と水溶性樹脂を含む前記塗布液 A に添加する方法、又はポリマー微粒子との間で凝集を生ずる懸念がある場合は、前記塗布液 B に含有させ塗布する方法を利用できる。

#### 【 0 0 4 5 】

前記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第 1 級～第 3 級アミノ基、又は第 4 級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。これら媒染剤は、色材受容層のインク吸収性良化の観点から、質量平均分子量が 5 0 0 ～ 1 0 0 0 0 0 の化合物が好ましい。

前記ポリマー媒染剤としては、第 1 級～第 3 級アミノ基及びその塩、又は第 4 級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染モノマー」という。）との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用できる。

#### 【 0 0 4 6 】

前記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチルー p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルー m - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー m - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - エチルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチルー N - メチルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - n - プロピルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - n - オクチルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - ベンジルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロ

ライド、N, N-ジエチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド；トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N, N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート；N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

具体的には、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロ

イルオキシ) プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ) プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ) エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド; N, N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムクロライド、N, N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムブロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムアセテート等を挙げる事ができる。

その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体、塩なども利用できる。このような化合物の例としてはアリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミン及びこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルエチルアミン及びこの塩(該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルジメチルアンモニウム塩(該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど)が挙げられる。尚、これらのアリルアミン及びジアリルアミン誘導

体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。

また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミドなどの単位を用い、重合後に加水分解によってビニルアミン単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

#### 【 0 0 4 9 】

前記非媒染モノマーとは、第1級～第3級アミノ基及びその塩、又は第4級アンモニウム塩基等の塩基性或いはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、或いは相互作用が実質的に小さいモノマーをいう。

前記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ)アクリル酸フェニル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；(メタ)アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

#### 【 0 0 5 0 】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。

前記非媒染モノマーも、一種単独で又は二種以上を組合せて使用できる。

【 0 0 5 1 】

更に、前記ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチルーβ-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチルー2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合体、ポリアミジン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物に代表されるジシアン系カオチン樹脂、ジシアンアミド-ジエチレントリアミン重縮合物に代表されるポリアミン系カオチン樹脂、エピクロルヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド-SO<sub>2</sub>共重合体、ジアリルアミン塩-SO<sub>2</sub>共重合体、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基をエステル部分に有する(メタ)アクリレート含有ポリマー、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基を有するスチリル型ポリマー等も好ましいものとして挙げる事ができる。

【 0 0 5 2 】

前記ポリマー媒染剤として、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同20

0 1 - 1 3 8 6 2 7 号、特開平 1 1 - 9 1 2 4 2 号、同 8 - 2 0 8 7 号、同 8 - 2 0 9 0 号、同 8 - 2 0 9 1 号、同 8 - 2 0 9 3 号、同 8 - 1 7 4 9 9 2 号、同 1 1 - 1 9 2 7 7 7 号、特開 2 0 0 1 - 3 0 1 3 1 4 号、特公平 5 - 3 5 1 6 2 号、同 5 - 3 5 1 6 3 号、同 5 - 3 5 1 6 4 号、同 5 - 8 8 8 4 6 号、特開平 7 - 1 1 8 3 3 3 号、特開 2 0 0 0 - 3 4 4 9 9 0 号、特許第 2 6 4 8 8 4 7 号、同 2 6 6 1 6 7 7 号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。中でもポリアリルアミン及びその誘導体が特に好ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明における有機媒染剤としては、特に経時滲みの防止の観点から、質量平均分子量が 1 0 0 0 0 0 以下のポリアリルアミン及びその誘導体が好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明のポリアリルアミン又はその誘導体としては、公知の各種アリルアミン重合体及びその誘導体が使用できる。このような誘導体としては、ポリアリルアミンと酸との塩（酸としては塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、桂皮酸、（メタ）アクリル酸などの有機酸、或いはこれらの組合せや、アリルアミンの一部分のみを塩にしたもの）、ポリアリルアミンの高分子反応による誘導体、ポリアリルアミンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（該モノマーの具体例としては（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン類、（メタ）アクリルアミド類、アクリロニトリル、ビニルエステル類等）が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

前記ポリアリルアミン及びその誘導体の具体例としては、特公昭 6 2 - 3 1 7 2 2 号、特公平 2 - 1 4 3 6 4 号、特公昭 6 3 - 4 3 4 0 2 号、同 6 3 - 4 3 4 0 3 号、同 6 3 - 4 5 7 2 1 号、同 6 3 - 2 9 8 8 1 号、特公平 1 - 2 6 3 6 2 号、同 2 - 5 6 3 6 5 号、同 2 - 5 7 0 8 4 号、同 4 - 4 1 6 8 6 号、同 6 - 2 7 8 0 号、同 6 - 4 5 6 4 9 号、同 6 - 1 5 5 9 2 号、同 4 - 6 8 6 2 2 号、特許第 3 1 9 9 2 2 7 号、同 3 0 0 8 3 6 9 号、特開平 1 0 - 3 3 0 4 2 7 号、同 1 1 - 2 1 3 2 1 号、特開 2 0 0 0 - 2 8 1 7 2 8 号、同 2 0 0 1 - 1 0 6 7 3 6 号、特開昭 6 2 - 2 5 6 8 0 1 号、特開平 7 - 1 7 3 2 8 6 号、同 7 - 2 1 3

8 9 7 号、同 9 - 2 3 5 3 1 8 号、同 9 - 3 0 2 0 2 6 号、同 1 1 - 2 1 3 2 1 号、W O 9 9 / 2 1 9 0 1 号、W O 9 9 / 1 9 3 7 2 号、特開平 5 - 1 4 0 2 1 3 号、特表平 1 1 - 5 0 6 4 8 8 号等の各公報に記載の化合物が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物が挙げられる。

無機媒染剤の具体例としては、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスロプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

具体的には、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫

酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸 $n$ 水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリル酸 $n$ 水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

## 【 0 0 5 8 】

本発明の無機媒染剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第ⅡⅡⅡ族シリーズの金属化合物（塩又は錯体）が好ましい。

本発明で色材受容層に含まれる前記媒染剤量は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

## 【 0 0 5 9 】

—その他の成分—

本発明のインクジェット記録用シートは、必要に応じて、更に各種の公知の添加剤、例えば、酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、滲み防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含有することができる。

## 【 0 0 6 0 】

本発明において、色材受容層は酸を含有していてもよい。酸を添加することで、色材受容層の表面pHを3～8、好ましくは5～7.5に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J. T A P P I）の定めた表面PHの測定の内A法（塗布法）により測定を行う。例えば、前記A法に相当する（株）共立理化学研究所製の紙面用PH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

## 【0061】

具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩（Zn, Al, Ca, Mg等の塩）、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフタレンジスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、 $\alpha$ -レゾルシン酸、 $\beta$ -レゾルシン酸、 $\gamma$ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、色材受容層の表面pHが3～8になるように決めればよい。

前記の酸は金属塩（例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩）、又はアミン塩（例えば、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど）の形態で使用してもよい。

## 【0062】

本発明においては、色材受容層が紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤などの保存性向上剤を含有することが好ましい。

これら紫外線吸剤、酸化防止剤、滲み防止剤としては、アルキル化フェノール化合物（ヒンダードフェノール化合物を含む）、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオジフェニルエーテル化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-、N-及びS-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェ

ノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物(TEMPO化合物を含む)、2-(2-ヒドロキシフェニル)1,3,5-トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、過酸化物スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラジト化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 6 3 】

これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

## 【 0 0 6 4 】

具体的な化合物としては、特願2002-13005号、特開平10-182621号、特開2001-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特開平11-170686号、特公平4-34512号、EP1138509号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2001-94829号、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4

、 2 2 0 , 7 1 1 号、特公昭 4 5 - 4 6 9 9 号、同 5 4 - 5 3 2 4 号、ヨーロッパ公開特許第 2 2 3 7 3 9 号、同 3 0 9 4 0 1 号、同 3 0 9 4 0 2 号、同 3 1 0 5 5 1 号、同第 3 1 0 5 5 2 号、同第 4 5 9 4 1 6 号、ドイツ公開特許第 3 4 3 5 4 4 3 号、特開昭 5 4 - 4 8 5 3 5 号、同 6 0 - 1 0 7 3 8 4 号、同 6 0 - 1 0 7 3 8 3 号、同 6 0 - 1 2 5 4 7 0 号、同 6 0 - 1 2 5 4 7 1 号、同 6 0 - 1 2 5 4 7 2 号、同 6 0 - 2 8 7 4 8 5 号、同 6 0 - 2 8 7 4 8 6 号、同 6 0 - 2 8 7 4 8 7 号、同 6 0 - 2 8 7 4 8 8 号、同 6 1 - 1 6 0 2 8 7 号、同 6 1 - 1 8 5 4 8 3 号、同 6 1 - 2 1 1 0 7 9 号、同 6 2 - 1 4 6 6 7 8 号、同 6 2 - 1 4 6 6 8 0 号、同 6 2 - 1 4 6 6 7 9 号、同 6 2 - 2 8 2 8 8 5 号、同 6 2 - 2 6 2 0 4 7 号、同 6 3 - 0 5 1 1 7 4 号、同 6 3 - 8 9 8 7 7 号、同 6 3 - 8 8 3 8 0 号、同 6 6 - 8 8 3 8 1 号、同 6 3 - 1 1 3 5 3 6 号、同 6 3 - 1 6 3 3 5 1 号、同 6 3 - 2 0 3 3 7 2 号、同 6 3 - 2 2 4 9 8 9 号、同 6 3 - 2 5 1 2 8 2 号、同 6 3 - 2 6 7 5 9 4 号、同 6 3 - 1 8 2 4 8 4 号、特開平 1 - 2 3 9 2 8 2 号、特開平 2 - 2 6 2 6 5 4 号、同 2 - 7 1 2 6 2 号、同 3 - 1 2 1 4 4 9 号、同 4 - 2 9 1 6 8 5 号、同 4 - 2 9 1 6 8 4 号、同 5 - 6 1 1 6 6 号、同 5 - 1 1 9 4 4 9 号、同 5 - 1 8 8 6 8 7 号、同 5 - 1 8 8 6 8 6 号、同 5 - 1 1 0 4 9 0 号、同 5 - 1 1 0 8 4 3 7 号、同 5 - 1 7 0 3 6 1 号、特公昭 4 8 - 4 3 2 9 5 号、同 4 8 - 3 3 2 1 2 号、米国特許第 4 8 1 4 2 6 2 号、同第 4 9 8 0 2 7 5 号等の各公報に記載のものが挙げられる。

【 0 0 6 5 】

前記その他の成分は、 1 種単独でも 2 種以上を併用してもよい。この前記その他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルション化、油滴化して添加してもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明のインクジェット記録用シートでは、前記その他の成分の添加量としては、 $0.01 \sim 10 \text{ g/m}^2$  が好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明において、色材受容層用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、フッ素系、シリコン系界面活性剤のいずれも使用可能である。

前記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル及びポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリーコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類（例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等）、グリセリン脂肪酸エステル類（例えば、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類（例えば、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類（例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アセチレングリコール類（例えば、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等）等が挙げられ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、第1の塗布液及び第2の塗布液において使用することができる。また、前記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 6 7 】

前記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアニモニウムベタイン型、スルホンアニモニウムベタイン型、アニモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタイン型等が挙げられ、例えば、米国特許第3，843，368号、特開昭59-49535号、同63-236546号、特開平5-303205号、同8-262742号、同10-282619号、特許第2514194号、特許2759795号、特開2000-351269号の各公報等に記

載されているものを好適に使用できる。前記両性界面活性剤のなかでも、アミノ酸型、カルボキシアニオンモニウムベタイン型、スルホンアンモニウムベタイン型が好ましい。前記両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 6 8 】

前記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム）、アルキル硫酸エステル塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン）、スルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、アルキルスルホコハク酸塩（例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が挙げられる。

前記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩などが挙げられる。

## 【 0 0 6 9 】

前記フッ素系界面活性剤としては、電解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーションなどの方法を用いてパーフルオロアルキル基を持つ中間体をへて誘導される化合物が挙げられる。

例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどが挙げられる。

## 【 0 0 7 0 】

前記シリコーン系界面活性剤としては、有機基で変性したシリコーンオイルが好ましく、シロキサン構造の側鎖を有機基で変性した構造、両末端を変性した構造、片末端を変性した構造をとり得る。有機基変性としてアミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラルキル変性、フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

## 【 0 0 7 1 】

前記界面活性剤の含有量としては、色材受容層用塗布液に対して0.001～

2. 0%が好ましく、0.01~1.0%がより好ましい。また、色材受容層用塗布液として2液以上を用いて塗布を行う場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0072】

本発明において、色材受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。前記高沸点有機溶剤は常圧で沸点が150℃以上の有機化合物で、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。

具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えば、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなど）、エポキシ類（例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば、大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えば、リノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

【0073】

（支持体）

本発明の支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0074】

前記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用する時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。

前記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、50～200  $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0075】

高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。前記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

#### 【0076】

例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム；或いは、前記各種紙支持体、前記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が挙げられる。

白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。更に銀塩写真用印画紙に用いられるレジンコート紙も好適である。

#### 【0077】

前記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、5

0 ~ 3 0 0  $\mu$ m が好ましい。

【 0 0 7 8 】

また、前記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【 0 0 7 9 】

次に、前記レジンコート紙に用いられる原紙について詳述する。

前記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。前記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。

但し、LBSP及び／又はLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【 0 0 8 0 】

前記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【 0 0 8 1 】

原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【 0 0 8 2 】

抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200 ~ 500 ml が好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30 ~ 70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【 0 0 8 3 】

原紙の坪量としては、30～250 g が好ましく、特に50～200 g が好ましい。原紙の厚さとしては、40～250  $\mu\text{m}$  が好ましい。原紙は、抄紙段階又は抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2 g/ $\text{m}^2$  (J I S P-8118) が一般的である。

更に、原紙剛度としては、J I S P-8143に規定される条件で20～200 g が好ましい。

【 0 0 8 4 】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、前記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。

原紙のpHは、J I S P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び／又は高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【 0 0 8 6 】

特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広く行われているように、ルチル又はアナターゼ型の酸化チタン、蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度、白色度及び色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はないが、表裏面層とも10～50  $\mu\text{m}$  が好適である。更にポリエチレン層上に色材受容層との密着性を付与するために下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステル、ゼラチン、PVAが好ましい。また、該下塗り層の厚みとしては、0.01～5  $\mu\text{m}$  が好ましい。

【 0 0 8 7 】

ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押し出してコーティングする際に、所謂型付け処理を行って通常

の写真印画紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

【 0 0 8 8 】

支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

前記バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【 0 0 8 9 】

バックコート層に用いられる水性バインダーとしては、例えば、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【 0 0 9 0 】

(インクジェット記録用シートの作製)

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、例えば、支持体表面に少なくともポリマー微粒子と水溶性樹脂を含む第一の塗布液（以後、「塗布液（A）」ということもある）を塗布し、（1）該塗布と同時、（2）該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前のいずれかに少なくとも媒染剤を含むpHが8以上の第二の塗布液（以後、「塗布液（

B)」と言うこともある)を付与した後、該第二の塗布液を付与した塗布層を架橋硬化させる方法(W e t - o n - W e t 法)により形成されるのが好ましい。ここで、本発明のポリマー微粒子は、前記塗布液(A)或いは塗布液(B)の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。また、前記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤も、前記塗布液(A)或いは塗布液(B)の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。

この様にして架橋硬化させた色材受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

#### 【 0 0 9 1 】

前記の様にすると、媒染剤が色材受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材が十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は前記塗布液(A)に含有させてもよく、その場合は、塗布液(A)と塗布液(B)の媒染剤は同じものでも異なってもよい。あり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。

#### 【 0 0 9 2 】

該色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーシロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

#### 【 0 0 9 3 】

色材受容層用塗布液(塗布液(A))の塗布と同時又は塗布した後に、該塗布層に塗布液(B)が付与されるが、該塗布液(B)は、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液(塗布液(A))の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間に媒染剤を導入することで好適に製造される。

#### 【 0 0 9 4 】

ここで、前記「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布さ

れた塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥速度」の現象を示す。この「恒率乾燥速度」を示す時間については、例えば、化学工学便覧（頁 7 0 7 ～ 7 1 2、丸善（株）発行、昭和 5 5 年 1 0 月 2 5 日）に記載されている。

【 0 0 9 5 】

前記の通り、第一の塗布液の塗布後、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に 5 0 ～ 1 8 0 ℃で 0. 5 ～ 1 0 分間（好ましくは、0. 5 ～ 5 分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は前記範囲が適当である。

【 0 0 9 6 】

前記第一の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与する方法としては、①塗布液（B）を塗布層上に更に塗布する方法、②スプレー等の方法により噴霧する方法、③塗布液（B）中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【 0 0 9 7 】

前記方法①において、塗布液（B）を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーシロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストリュージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等のように、既に形成されている第一塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【 0 0 9 8 】

該媒染剤溶液（塗布液（B））の付与後は、一般に 4 0 ～ 1 8 0 ℃で 0. 5 ～ 3 0 分間加熱され、乾燥及び硬化が行われる。中でも、4 0 ～ 1 5 0 ℃で 1 ～ 2 0 分間加熱することが好ましい。

【 0 0 9 9 】

また、前記媒染剤溶液（塗布液（B））を、色材受容層塗布液（塗布液（A））を塗布すると同時に付与する場合、色材受容層塗布液（塗布液（A））及び媒

染剤溶液（塗布液（B））を、該色材受容層塗布液（塗布液（A））が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後、乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

#### 【0100】

前記同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行うことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40～150℃で0.5～10分間加熱することにより行われ、好ましくは、40～100℃で0.5～5分間加熱することにより行われる。

#### 【0101】

前記同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコーターにより行った場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、前記のように同時塗布する際は、色材受容層塗布液（塗布液（A））及び媒染剤溶液（塗布液（B））の塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を前記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

#### 【0102】

前記バリアー層液は、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。前記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂（例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、前記媒染剤を含有させることもできる。

#### 【0103】

支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー

一処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定して行う必要がある。

【 0 1 0 4 】

前記カレンダー処理を行う場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。

また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400 kg/cm が好ましく、100～200 kg/cm がより好ましい。

【 0 1 0 5 】

前記色材受容層の乾燥膜厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が  $8 \text{ nL/mm}^2$  で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15  $\mu\text{m}$  以上の膜が必要となる。

この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の乾燥膜厚としては、10～100  $\mu\text{m}$  が好ましい。

【 0 1 0 6 】

また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。

前記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【 0 1 0 7 】

また、本発明のインクジェット記録用シートは、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号の

各公報に記載の方法でも作製可能である。

【 0 1 0 8 】

(インク)

本発明に用いるインクは従来公知の水系及び/又は油系のインクを用いることができる。

インクに含有させる着色材としては従来公知の染料、顔料等の着色剤及び/発色性を有する材料を用いることができる。例えば、インクジェット記録に用いられる染料としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食用色素等に代表される水溶性染料が好ましい。また、顔料としては各種のカーボンブラック、ピグメントイエロー、ピグメントレッド、ピグメントブルー等が用いられる。特に、高い画像濃度を得ることや、耐退色の点から顔料を含むインクが用途によっては好適に用いられる。

【 0 1 0 9 】

(画像形成方法)

本発明の画像形成方法は、前記本発明のインクジェット記録用シートにインクを付与して画像を形成するものである。

前記インクジェット記録用シートにインクを付与して画像を形成し、記録を行う方法としては、インクジェット記録方法を用いることが好ましい。該記録方法は、インクをノズルより効果的に離脱させて、被記録媒体にインクを付与し得る方法であればいかなる方法でもよい。特に、特開昭 5 4 - 5 9 9 3 6 号公報に記載されている方法で、熱エネルギーの作用を受けたインクが急激な体積変化を生じ、この状態変化による作用力によって、インクをノズルから吐出させるインクジェット記録方式を有効に使用することができる。

【 0 1 1 0 】

前記インクジェット記録方法で使用するインクジェットヘッドはオンデマンド方式でもコンティニュアス方式でも構わない。また吐出方式としては、電気-機械変換方式(例えば、シングルキャピティ型、ダブルキャピティ型、ベンダー型、ピストン型、シェアーモード型、シェアーウォール型等)、電気-熱変換方式(例えば、サーマルインクジェット型、バブルジェット(登録商標)型等

）、静電吸引方式（例えば、電界制御型、スリットジェット型等）及び放電方式（例えば、スパークジェット型等）などを具体的な例として挙げる事ができるが、いずれの吐出方式を用いても構わない。

## 【 0 1 1 1 】

## 【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例について説明するが、本発明はこれらの例に何ら限定されるものではない。

なお、以下の合成例、実施例及び比較例において、「%」及び「部」は、特に断らない限りそれぞれ「質量%」及び「質量部」を表す。「平均分子量」及び「重合度」は「重量平均分子量」及び「重量平均重合度」をそれぞれ表す。

## 【 0 1 1 2 】

## 〔合成例 1〕

イオン交換水 1 6 0 質量部にドデシル硫酸ナトリウム 0. 6 質量部、メタクリル酸メチル 2 7 質量部、ジビニルベンゼン 3 質量部を加え、窒素気流下、撹拌しながら 7 0℃に加熱した。ペルオキシ二硫酸カリウム 0. 4 0 質量部をイオン交換水 1 0 質量部に溶解させた開始剤溶液を加えた。更に、窒素気流下、撹拌しながら 7 0℃で 2 時間反応させることで、ポリマー微粒子（1）の 1 5. 0 %けん濁液を得た。得られたポリマー微粒子（1）の粒径は 4 9 n mであった。

## 【 0 1 1 3 】

## 〔合成例 2〕

合成例 1 のドデシル硫酸ナトリウム 0. 6 質量部を 1. 5 質量部に代えた以外は合成例 1 と同様にして、ポリマー微粒子（2）の 1 5. 0 %けん濁液を得た。得られたポリマー微粒子（2）の粒径は 3 0 n mであった。

## 【 0 1 1 4 】

## 〔合成例 3〕

合成例 1 のジビニルベンゼン 3 質量部をエチレングリコールジメタクリレート 3 質量部に代えた以外は合成例 1 と同様にして、ポリマー粒子（3）の 1 5. 0 %けん濁液を得た。得られたポリマー微粒子（3）の粒径は 3 9 n mであった。

## 【 0 1 1 5 】

## 〔合成例 4〕

合成例 1 のドデシル硫酸ナトリウム 0.6 質量部をセチルトリメチルアンモニウムブロミド 0.6 質量部に代え、ペルオキシ二硫酸カリウム 0.4 質量部を 2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩 0.4 質量部に代えた以外は合成例 1 と同様にして、ポリマー微粒子(4)の 15.0% けん濁液を得た。得られたポリマー微粒子(4)の粒径は 49 nm であった。

【0 1 1 6】

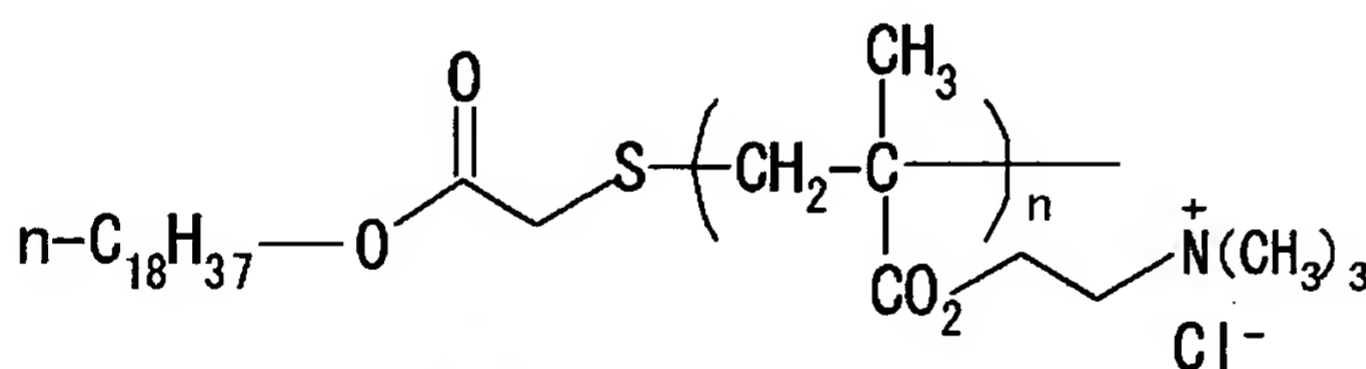
## 〔合成例 5〕

合成例 1 のドデシル硫酸ナトリウム 0.6 質量部を下記式で示されるカチオンポリマー(1) 1.5 質量部に代えた以外は合成例 1 と同様にして、ポリマー微粒子(5)の 15.0% けん濁液を得た。得られたポリマー微粒子(5)の粒径は 75 nm であった。

【0 1 1 7】

## 〔化 1〕

## カチオンポリマー(1)



数平均分子量：4 0 0 0

【0 1 1 8】

## －支持体の作製－

L B K P 100 部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアンフリーネス 300 ml まで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド 0.5 部、アニオンポリアクリルアミド 1.0 部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン 0.1 部、カチオンポリアクリルアミド 0.5 部を、いずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機により秤量して 170 g/m<sup>2</sup> の原紙を抄造した。

【0 1 1 9】

前記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール 4 % 水溶液に蛍光増白剤（住友化学工業（株）製の「Whitex BB」）を 0.04 % 添加し、これを絶乾質量換算で  $0.5 \text{ g/m}^2$  となるように前記原紙に含浸させ、乾燥した後、更にカレンダー処理を施して密度  $1.05 \text{ g/cc}$  に調整された基紙を得た。

## 【 0 1 2 0 】

得られた基紙のワイヤー面（裏面）側にコロナ放電処理を行った後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ  $19 \mu\text{m}$  となるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、樹脂層面を「裏面」と略称する）。この裏面側の樹脂層に更にコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム（日産化学工業（株）製の「アルミナゾル 100」）と二酸化ケイ素（日産化学工業（株）製の「スノーテックス O」）とを 1 : 2 の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  となるように塗布した。

## 【 0 1 2 1 】

更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン 10 %、微量の群青、及び蛍光増白剤 0.01 %（対ポリエチレン）を含有し、MFR（メルトフローレート）3.8 の低密度ポリエチレンを、溶融押出機を用いて、厚み  $29 \mu\text{m}$  となるように押し出し、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し（以下、この高光沢面を「オモテ面」と略称する）、支持体とした。

## 【 0 1 2 2 】

## 〔実施例 1〕

## －色材受容層用塗布液 A の調製－

下記に示す順にポリマー微粒子けん濁液、界面活性剤溶液、ポリビニルアルコール溶液、イオン交換水を攪拌しながら混合し、色材受容層用塗布液 A を調製した。

## &lt;色材受容層塗布液 A の組成&gt;

合成例 1 のポリマー微粒子けん濁液	10.0 部
ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤）	0.14 部

(花王(株)製「エマルゲン109P」(10%水溶液)、HLB値13.6)

ポリビニルアルコール(水溶性樹脂)7%水溶液 2.40部

((株)クラレ製の「PVA420」、鹸化度78%、重合度2000)

イオン交換水 7.76部

【0123】

ーインクジェット記録用シートの作製ー

前記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行った後、前記から得た色材受容層用塗布液Aを、支持体のオモテ面にエクストルージョンダイコーターを用いて $180\text{ml}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて $80^\circ\text{C}$ (風速 $3\sim 8\text{m}/\text{秒}$ )で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。この塗布層は、この期間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の架橋剤塗布液Bに30秒間浸漬して該塗布層上にその $20\text{g}/\text{m}^2$ を付着させ(架橋剤溶液を付与する工程)、更に、 $80^\circ\text{C}$ 下で10分間乾燥させた(乾燥工程)。

これにより、乾燥膜厚 $39\mu\text{m}$ の色材受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート(1)を作製した。

<架橋剤塗布液Bの組成>

硼酸(架橋剤) 6.6部

ポリアリルアミン「PAA-10C」10%水溶液 6.6部

(媒染剤、日東紡(株)製)

イオン交換水 15.7部

塩化アンモニウム(表面pH調整剤) 2.6部

ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤) 26.4部

(花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)

メガファック「F1405」10%水溶液 5.3部

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)

【0124】

[実施例2]

実施例1の色材受容層用塗布液Aにおける合成例1のポリマー微粒子けん濁液10質量部を合成例2のポリマー微粒子けん濁液10質量部に代えた以外は実施

例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シート（2）を作製した。

【 0 1 2 5 】

〔実施例 3〕

実施例 1 の色材受容層用塗布液 A における合成例 1 のポリマー微粒子けん濁液 1 0 質量部を合成例 3 のポリマー微粒子けん濁液 1 0 質量部に代えた以外は実施例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シート（3）を作製した。

【 0 1 2 6 】

〔実施例 4〕

実施例 1 の色材受容層用塗布液 A における合成例 1 のポリマー微粒子けん濁液 1 0 質量部を合成例 4 のポリマー微粒子けん濁液 1 0 質量部に代えた以外は実施例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シート（4）を作製した。

【 0 1 2 7 】

〔実施例 5〕

実施例 1 の色材受容層用塗布液 A における合成例 1 のポリマー微粒子けん濁液 1 0 質量部を合成例 5 のポリマー微粒子けん濁液 1 0 質量部に代えた以外は実施例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シート（5）を作製した。

【 0 1 2 8 】

〔実施例 6〕

実施例 1 の色材受容層用塗布液 A におけるポリビニルアルコールを（株）クラレ製の「PVA 235」に代えた以外は実施例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シート（6）を作製した。

【 0 1 2 9 】

〔実施例 7〕

実施例 1 の色材受容層用塗布液 A におけるポリビニルアルコール 7 % 水溶液 2 4 0 部を 1 2 0 部に代えた以外は実施例 1 と同様にして、本発明のインクジェット記録用シート（7）を作製した。

【 0 1 3 0 】

〔実施例 8〕

実施例 1 の架橋剤塗布液 B におけるポリアリルアミン「PAA-10C」をポ

リアリルアミン「P A A - 0 3」（日東紡（株）製）に代えた以外は実施例 1 と同様に、本発明のインクジェット記録用シート（8）を作製した。

【 0 1 3 1 】

〔実施例 9〕

実施例 1 の架橋剤塗布液 B におけるポリアリルアミン「P A A - 1 0 C」を除去した以外は実施例 1 と同様に、本発明のインクジェット記録用シート（9）を作製した。

【 0 1 3 2 】

〔比較例 1〕

実施例 1 の色材受容層用塗布液 A におけるポリビニルアルコールを、（株）クラレ製の「P V A 1 2 4」に代えた以外は実施例 1 と同様に、比較用インクジェット記録用シート（1）を作製した。

【 0 1 3 3 】

〔比較例 2〕

実施例 1 の架橋剤塗布液 B における硼酸を除去した以外は実施例 1 と同様に、比較用インクジェット記録用シート（2）を作製した。

【 0 1 3 4 】

〔比較例 3〕

実施例 1 において架橋剤塗布液 B に浸漬せずに、色材受容層用塗布液 A を熱風乾燥機にて 8 0 ° C （風速 3 ～ 8 m / 秒）で 1 0 分間乾燥させた以外は実施例 1 と同様に、比較用インクジェット記録用シート（3）を作製した。

【 0 1 3 5 】

〔比較例 4〕

比較例 1 の色材受容層用塗布液 A における合成例 1 のポリマー微粒子けん濁液の代わりに、気相法シリカ微粒子（（株）トクヤマ製の「レオロシル Q S - 3 0」、平均一次粒子径 7 n m） 1 . 5 部と、イオン交換水 8 . 4 部と、分散剤（日東紡（株）製の「P A S - M - 1」、6 0 % 水溶液） 0 . 1 2 5 部を混合し、K D - P （（株）シンマルエンタープライゼス製）を用いて、回転数 1 0 0 0 0 r p m で 2 0 分間かけて分散させたシリカけん濁液に代えた以外は合成例 1 と同

様にして、比較用インクジェット記録用シート（４）を作製した。

【 0 1 3 6 】

<細孔分布曲線>

次に、得られた本発明のインクジェット記録用シート（１）～（９）及び比較用インクジェット記録用シート（１）～（４）について、色材受容層の吸着側における細孔分布曲線を測定した。結果を表１に示す。

方法：窒素ガス吸着法

装置：島津マイクロメリテックス社製 高速比表面積／細孔分布測定装置

A S A P - 2 4 0 0

解析方法：B J H法

【 0 1 3 7 】

【表１】

	ポリマー微粒子 粒径：X(nm)	ガス吸着法ピーク トップ*1：Y(nm)	(Y/X) × 100(%)	A*2 ( × 10 <sup>-5</sup> ml / cm <sup>2</sup> )	膜厚：B ( μ m )	A/B ( × 10 <sup>-5</sup> ml / cm <sup>2</sup> / μ m )
実施例１	49	36	73	140	39	3.6
実施例２	30	35	117	130	37	3.5
実施例３	39	37	95	140	39	3.6
実施例４	49	40	82	150	40	3.8
実施例５	75	55	73	180	44	4.1
実施例６	49	36	73	130	34	3.8
実施例７	49	38	78	160	39	4.1
実施例８	49	36	73	150	39	3.8
実施例９	49	47	96	190	47	4.0
比較例１	49	30	61	40	26	1.5
比較例２	49	24	49	40	36	1.1
比較例３	49	22	45	38	35	1.1
比較例４	7	—	—	—	35	—

\* 1 : 窒素ガス吸着法により測定し、B J H法により算出した吸着側での細孔分布曲線の最大ピークに対応した色材受容層の細孔直径 Y ( n m )

\* 2 : ポリマー微粒子の粒径と同一細孔径における色材受容層の細孔容量  $A$  ( $\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2$ )

【 0 1 3 8 】

(評価試験)

前記本発明のインクジェット記録用シート (1) ~ (9) 及び比較用インクジェット記録用シート (1) ~ (4) について、以下の評価試験を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 3 9 】

<インク吸収性>

インクジェットプリンター (セイコーエプソン (株) 製の「PM-900C」) を用いて、各インクジェット記録用シートに Y (黄)、M (マゼンタ)、C (シアン)、K (黒)、B (青)、G (緑)、及び R (赤) のベタ画像を印画し、その直後 (約 10 秒後) に該画像上に紙を押圧接触して、該紙へのインクの転写の有無を目視で観察し、下記基準に従って評価した。なお、紙上へのインクの転写が認められなければ、インクの吸収速度が良好なことを示す。

[評価基準]

AA : 紙上へのインクの転写は全く認められなかった。

BB : 紙上へのインクの転写が一部認められた。

CC : 紙上へのインクの転写がかなり認められた。

【 0 1 4 0 】

<印画濃度>

インクジェットプリンター (セイコーエプソン (株) 製の「PM-900C」) を用い、各インクジェット記録用シートに K (黒) のベタ画像を印画し、3 時間放置後、該印字面の反射濃度をマクベス反射濃度計で測定し、下記基準に従って評価した。

[評価基準]

AA : 反射濃度が 2.0 以上であった。

BB : 反射濃度が 1.8 以上 2.0 未満であった。

CC : 反射濃度が 1.8 未満であった。

【 0 1 4 1 】

<経時ニジミ>

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製の「PM-900C」）を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタインクとブラックインクとを隣り合わせにした格子状の線状パターン（線幅0.28mm）を印画し、Xライト310TR（Xライト社製）によってビジュアル濃度（ODfresh）を測定した。測定後、印画した各インクジェット記録用シートをクリアファイルに入れ、35℃、相対湿度80%の恒温恒湿槽に3日間保管した後、再度ビジュアル濃度（ODthermo）を測定し、その濃度変化率 $\left[ \left( \text{ODthermo} / \text{ODfresh} \right) \times 100 \right]$ によって、下記基準で評価した。なお、濃度変化率の値が小さいほど経時ニジミが少なく良好であることを示す。

〔評価基準〕

AA：濃度変化率が140%未満

BB：濃度変化率が140%～160%未満

CC：濃度変化率が160%以上

【 0 1 4 2 】

<耐光性>

インクジェットプリンター（セイコーエプソン（株）製の「PM-900C」）を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタとシアンのベタ画像を印画した後、365nm以下の波長領域の紫外線をカットするフィルタを通して、Xenon Weatherometer Ci65A（ATLAS社製）を用いて、温度25℃、相対湿度32%の環境条件下で3.8時間ランプを点灯し、その後ランプを消した状態で、温度20℃、相対湿度91%の環境条件下に1時間放置するサイクルを168時間かけて行った。この試験前後の各色画像濃度をマクベス反射濃度計にて測定し、各色濃度の残存率を算出して、下記基準で評価した。

〔評価基準〕

AA：残存率が80%以上

BB：残存率が80～70%未満

CC：残存率が70%未満

【0143】

【表2】

	インク吸収性	印画濃度	経時ニジミ	耐光性
実施例1	AA	AA	AA	AA
実施例2	AA	AA	AA	AA
実施例3	AA	AA	AA	AA
実施例4	AA	AA	AA	AA
実施例5	AA	AA	AA	AA
実施例6	AA	AA	AA	AA
実施例7	AA	AA	AA	AA
実施例8	AA	AA	AA	AA
実施例9	AA	AA	BB	AA
比較例1	CC	評価不可能 <sup>*3</sup>		
比較例2	CC	評価不可能 <sup>*3</sup>		
比較例3	CC	評価不可能 <sup>*3</sup>		
比較例4	AA	AA	BB	BB

\*3：インクを吸収しきれず、画像が滲んでしまって評価ができなかった。

【0144】

表2の結果から、本発明のインクジェット記録用シート（実施例1～9）は、インク吸収性に優れ、印画濃度、経時ニジミ、耐光性のいずれにも良好な性能を有していた。

一方、比較例1～3の比較用インクジェット記録用シートは、インク吸収性が著しく悪く、画像がにじんでしまった。また、比較例4の従来のシリカ粒子を用いたインクジェット記録用シートは、インク吸収性に優れ、良好な画像濃度を示すが、実施例1～9に比べて耐光性が劣るものである。

【0145】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、色材受容層がポリマー微粒子（ラテッ

クス) により形成された最適な多孔質構造を有し、これにより、インク吸収性に優れ、印画濃度、経時ニジミ、及び耐光性の良好なインクジェット記録用シートを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

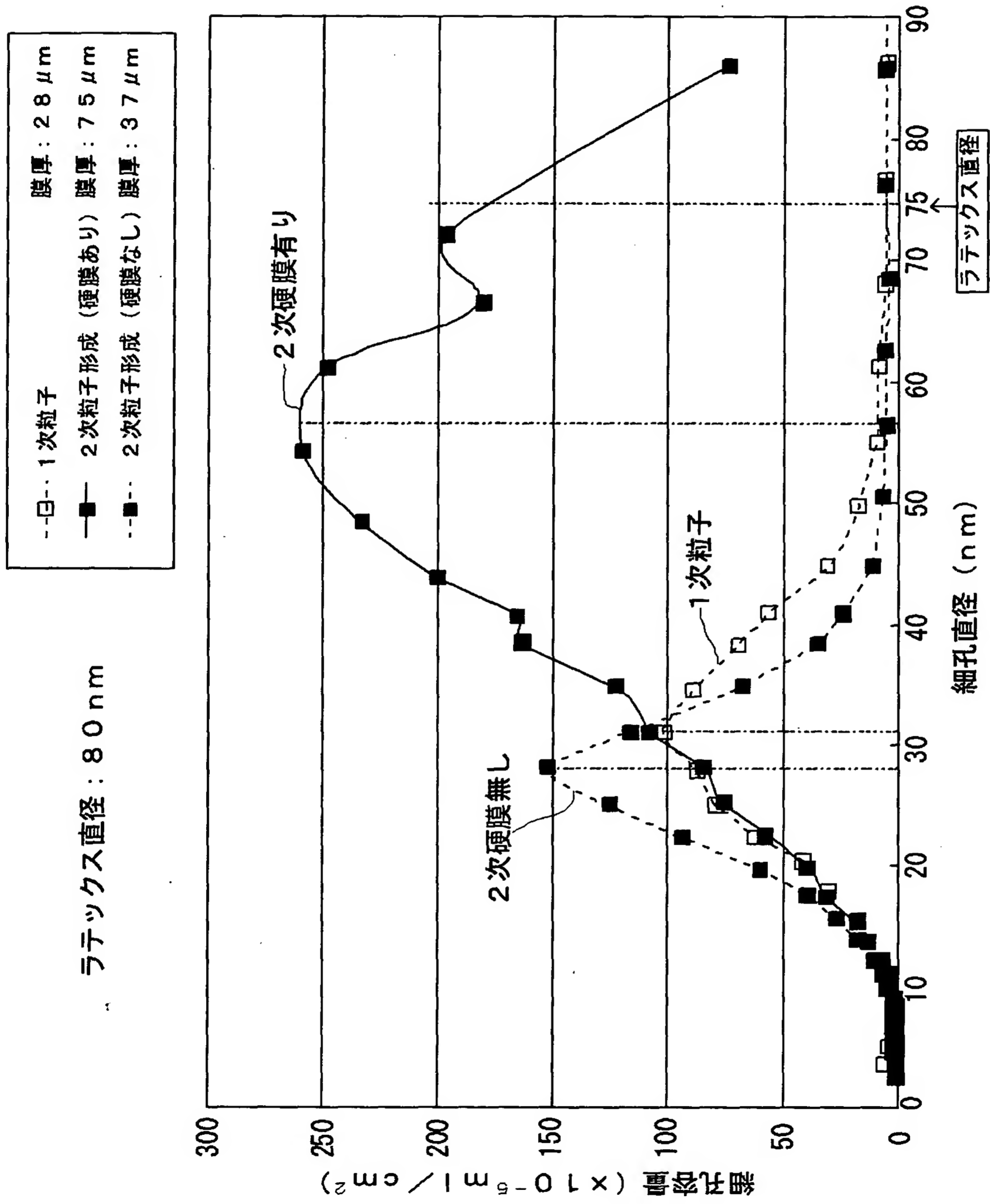
図 1 は、インクジェット記録用シートの細孔分布曲線を示すグラフである。

【図 2】

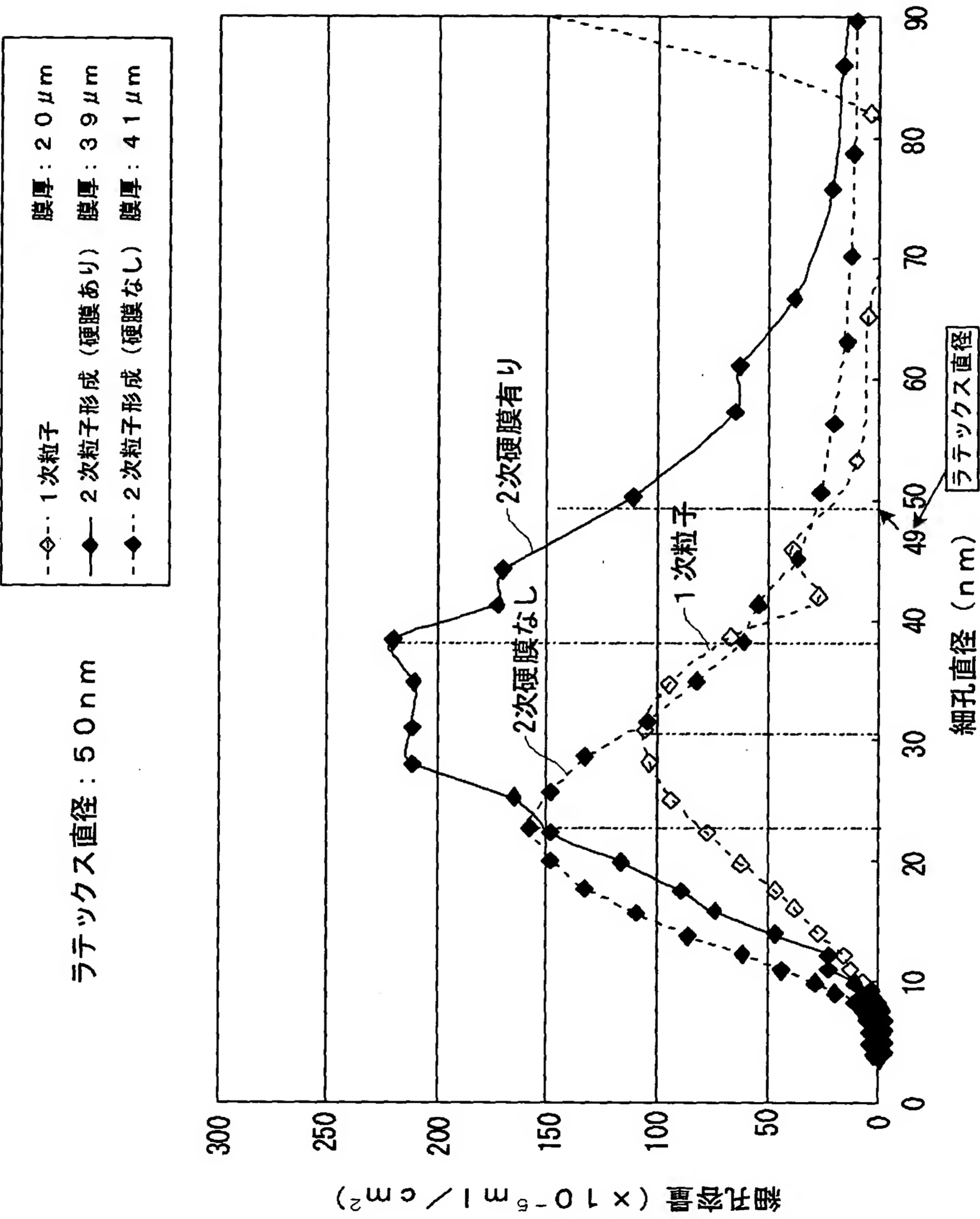
図 2 は、インクジェット記録用シートの細孔分布曲線を示すグラフである。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インク吸収性に優れ、印画濃度、経時ニジミ、及び耐光性の良好なインクジェット記録用シートの提供。

【解決手段】 支持体上に、ポリマー微粒子を少なくとも含有する多孔質構造の色材受容層を設けてなり、窒素ガス吸着法による細孔分布曲線から求めた前記ポリマー微粒子の粒径と同一細孔直径における色材受容層の細孔容量  $A$  ( $\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2$ ) を、該色材受容層の乾燥膜厚  $B$  ( $\mu\text{m}$ ) で除した色材受容層の単位厚み当たりの細孔容積 ( $A/B$ ) が、 $2.0$  ( $\times 10^{-5} \text{ ml/cm}^2/\mu\text{m}$ ) 以上であるインクジェット記録用シートである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社